

## JP2000218170

Publication Title:

PRODUCTION OF TITANIA FIBER FOR PHOTOCATALYST

Abstract:

Abstract of JP2000218170

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To solve a problem with the fixing of photocatalytic particles and there by obtain titania fiber for photocatalyst with high photocatalytic activity and tensile strength by making the titania fiber with a BET surface area equivalent to a specific value or lower bear titanium oxide. **SOLUTION:** When titania fiber is used as a fiber made to bear titanium oxide, the adhesive properties between the fiber and the titanium oxide to be borne on the fiber are upgraded so that it is possible to prevent the titanium oxide from being stripped off the fiber during using a photocatalyst. In this case, the BET surface area of the titania fiber is set at 0.5 m<sup>2</sup>/g or less. When the titania fiber is produced, the process to be used is, for example, a sol-gel process to spin a liquid containing polytitanoxane and bake the filament or a process to spin a liquid containing the polytitanoxane and a silicon compound and bake the filament. The bearing ratio of the titanium oxide varies depending upon the monofilament diameter or the like of the titania fiber. However, it is preferable to normally set the ratio at about 10-50 wt.%, especially about 15-30 wt.% of the titanium oxide to the amount used of the titania fiber for photocatalyst. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-218170  
(P2000-218170A)

(43) 公開日 平成12年8月8日(2000.8.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 G 0 4 7
21/06		21/06	M 4 G 0 6 9
35/06		35/06	Z 4 L 0 3 3
C 0 1 G 23/047		C 0 1 G 23/047	
D 0 6 M 13/50		D 0 6 M 13/50	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-19976

(22) 出願日 平成11年1月28日(1999.1.28)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 小池 宏信

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学  
工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒用チタニア繊維の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 NO<sub>x</sub>や悪臭物質、有害物質の分解除去、汚染河川や湖沼の清浄化、染色排水の脱色、排水処理、上水処理など、空気と水の浄化に用いることのできる光触媒用チタニア繊維において、光触媒粒子の固定化に伴う問題点がなく、高い光触媒活性及び引張強度を有する光触媒用チタニア繊維を提供するにある。

【解決手段】 BET表面積が0.5m<sup>2</sup>/g以下であるチタニア繊維に酸化チタンを担持することを特徴とする光触媒用チタニア繊維の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 BET表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるチタニア繊維に酸化チタンを担持することを特徴とする光触媒用チタニア繊維の製造方法。

【請求項2】 酸化チタンの担持率が、光触媒用チタニア繊維に対して10重量%～50重量%であることを特徴とする請求項1記載の光触媒用チタニア繊維の製造方法。

【請求項3】 チタニア繊維が、ポリチタノキサンを含む液を紡糸して焼成する方法、ゾルーゲル法及びポリチタノキサンと珪素化合物とを含む液を紡糸して焼成する方法からなる群より選ばれた方法により得られたチタニア繊維であることを特徴とする請求項1または2記載の光触媒用チタニア繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光触媒用チタニア繊維に関する。詳細には、 $\text{NO}_x$ や悪臭物質の分解除去、汚染河川や湖沼の清浄化、染色排水の脱色、上水処理等、空気と水の浄化に用いられる、高い光触媒活性及び引張強度を有する光触媒用チタニア繊維の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体に特定波長の光を照射すると、強い還元作用を持つ電子と強い酸化作用を持つ正孔が生成することが知られ、半導体に接触した分子種を酸化還元作用（光触媒作用）により分解できることは公知である。このような光触媒作用を利用することによって、大気中 $\text{NO}_x$ の分解、居住空間や作業空間での悪臭物質、有害物質及びカビ等の分解除去、水中の有機溶剤、農薬、界面活性剤等の環境汚染物質の分解除去等有害物質処理を行うことが検討されている。

【0003】このような光触媒作用を有する物質として、チタニア（酸化チタン）が着目されている。しかしながら、従来、入手可能なチタニアは粒子であったため、上述の分解除去等に適用した場合、酸化チタン粒子が飛散、流出する問題があった。

【0004】チタニア粒子の飛散や流出を防止するために、チタニア粒子を十分大きな基体上に固定化させる方法、例えば、チタニア粒子とフッ素系ポリマーとの混合物を積層、圧着する方法（特開平4-284851号公報）、チタニア粒子をフッ素系ポリマーに熱融着する方法（特開平4-334552号公報）、基材上への接着剤として難分解性結着剤を用いる方法（特開平7-171408号公報）、チタニアゾルを基材にコーティングした後、熱処理して基材上にチタニア薄膜を形成させる方法（特開平7-100378号公報）、ガラス繊維からなる織布にチタニアをコーティングさせる方法（特開平6-320010号公報）等が提案されている。

【0005】しかしながら、前記の特開平4-2848

51号公報、特開平4-334552号公報、特開平7-171408号公報記載の方法等は接着方法が特殊な方法であり、また、特開平7-100378号公報、特開平6-320010号公報記載の方法等により得られるチタニア光触媒は、分解除去等に適用した時に接着剤や基材が劣化し、酸化チタンが脱落して飛散、流出する問題があり、その適用が制限されていた。

【0006】本発明者等は、以前に、分解除去等に適用した時に酸化チタンが脱落することを防止する目的で、それ自身が光触媒機能を有するチタニア繊維（特開平9-276705号公報等）を提案した。しかし、実用化には、前記に加えて高い引張強度をも有するチタニア繊維の開発が囑望されていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、 $\text{NO}_x$ や悪臭物質、有害物質の分解除去、汚染河川や湖沼の清浄化、染色排水の脱色、排水処理、上水処理など、空気と水の浄化に用いることのできる光触媒用チタニア繊維において、前述したような光触媒粒子の固定化に伴う問題点がなく、高い光触媒活性及び引張強度を有する光触媒用チタニア繊維を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の無機繊維に酸化チタンを担持することによって、使用時に酸化チタンの脱落がなく、高い光触媒活性及び引張強度を有する光触媒用チタニア繊維を見出し本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、BET表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるチタニア繊維に酸化チタンを担持することを特徴とする光触媒用チタニア繊維の製造方法を提供するにある。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明はチタニア繊維に酸化チタンを担持することを特徴とする。酸化チタンを担持させる繊維としてチタニア繊維を用いることにより、該繊維と該繊維に担持される酸化チタンとの密着性、付着性が良好になり、使用時に酸化チタンが該繊維から脱落することを防止できる。チタニア繊維以外のガラス繊維等に酸化チタンを担持させる場合には、ガラス繊維と酸化チタンとの密着性、接着性が劣り、使用時に酸化チタンが脱落する。また、前記チタニア繊維はBET表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい場合、理由は詳らかではないが本発明の高い引張強度を有する光触媒用チタニア繊維を得ることは困難である。尚、前記チタニア繊維は、通常、単繊維径が約 $5\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $100\text{ }\mu\text{m}$ であり、繊維長さが $50\text{ cm}$ 以上である。

【0011】本発明に用いるチタニア繊維の製造方法としては、例えば、ポリチタノキサンを含む液を紡糸して

焼成する方法（例えば、特開昭49-124336号公報）、ゾルーゲル法（例えば、特開昭62-223323号公報）、ポリチタノキサンと珪素化合物とを含む液を紡糸して焼成する方法が挙げられ、好ましくはポリチタノキサンと珪素化合物とを含む液を紡糸して焼成する方法等が挙げられる。

【0012】ポリチタノキサンを含む液を紡糸して焼成するチタニア繊維の製造方法の具体例としては、（１）チタンアルコキシドを溶媒に溶解させた溶液に水分を添加して加水分解反応および重合反応を行い、該溶液に重合体を生成させ、（２）該重合体を該重合体が可溶な有機溶媒に溶解させて紡糸液を得、（３）該紡糸液を紡糸して前駆体繊維を得、（４）該前駆体繊維を焼成する方法等が挙げられる。

【0013】前記製造方法の工程（１）は、チタンアルコキシドを溶媒に溶解させた溶液（以下、チタンアルコキシド溶液と称する。）に水分を添加して加水分解反応および重合反応を行い、該溶液に重合体を生成させる工程である。該チタンアルコキシドは、一般式〔１〕 $Ti(OR_1)_4$ （但し、式中 $R_1$ は炭素原子数が１～４のアルキル基を表す）で示される。より具体的にはチタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラｎ-プロポキシド、チタンテトラiso-プロポキシド、チタンテトラn-ブトキシド、チタンテトラsec-ブトキシド、チタンテトラtert-ブトキシド等が挙げられるが、就中 $R_1$ がイソプロピル基であるチタンテトラiso-プロポキシドが挙げられる。該溶媒は、チタンアルコキシドを溶解するものであればよく、アルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類等がある。アルコール類は、一般式〔２〕 $R_2OH$ （但し、式中 $R_2$ は炭素原子数が１～４のアルキル基を表す）で示されるものであり、具体例としてはエタノール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等がある。チタンアルコキシドに対する溶媒の量は、通常、チタンアルコキシド１モルに対し約０．５モル～約５０モルの範囲である。該水分は、チタンアルコキシドを溶解させた溶媒と同じ溶媒で、水分濃度約１～約５０重量％に希釈した水分であることが好ましい。水分濃度５０重量％を超える水分を、直接、チタンアルコキシド溶液に添加すると、局部的に反応が進行し、後工程の紡糸に際して、紡糸液に不溶の重合体が析出する場合がある。水分の添加量は、通常、チタンアルコキシド１モルに対して約１．５モル～約４モルの範囲である。

【0014】前記製造方法の工程（１）を行うに際しては、チタンアルコキシドを溶媒に溶解させ、窒素雰囲気等不活性雰囲気下でリフラックスして、チタンアルコキシド溶液を調製する。該チタンアルコキシド溶液に、水分を添加することにより加水分解反応および重合反応を行い、該溶液に重合体を生成させる。また、前記製造方

法の工程（１）を行うに際しては、チタンアルコキシド溶液に活性水素を有する化合物を添加してもよい。活性水素を有する化合物を適量添加しておくことによって、チタンアルコキシドの加水分解反応及び重合反応が制御され、該溶液中に生成した重合体の有機溶媒への溶解性を向上させることができる。活性水素を有する化合物を添加する方法の具体例としては、チタンアルコキシド溶液に活性水素を有する化合物を添加した後、水分を添加して加水分解および重合反応を行う方法がある。活性水素を有する化合物を適量添加しておくことによって、チタンアルコキシドの加水分解反応および重合反応が制御され、該溶液中に生成した重合体の有機溶媒への溶解性を向上させることができる。該活性水素を有する化合物としては、一般式〔３〕 $R_3COCH_2COR_4$ （但し、式中 $R_3$ 、 $R_4$ は炭素原子数１～４のアルキル基またはアルコキシ基を表す）で示されるβ-ジケトン化合物またはサリチル酸アルキルエステルが好ましい。より具体的にはβ-ジケトン化合物として、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピルが、またサリチル酸アルキルエステルとしては、サリチル酸エチル、サリチル酸メチル等の使用が推奨される。該活性水素を有する化合物の添加量は、チタンアルコキシド１モルに対して約０．０５～約１．９モル、好ましくは約０．１～約１．０モルである。添加量が約０．０５モルより少ない場合には、添加効果が認められず、また１．９モルより多い場合には、加水分解と重合反応が抑制されすぎて重合が進行しにくくなり、得られる重合体中の残存有機物量も多くなり、その結果得られるチタニア繊維の機械的強度が低くなる場合がある。

【0015】前記製造方法の工程（２）は、該重合体を該重合体が可溶な有機溶媒に溶解させて紡糸液を得る工程である。該有機溶媒は、工程（１）で得られた重合体を溶解するものであればよく、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が挙げられる。前記製造方法の工程（２）を行うに際しては、該重合体を、有機溶媒に溶解させて重合体溶液を調製した後、加熱による有機溶媒除去あるいは減圧による有機溶媒除去等によって濃縮し、重合体の濃度が約５０重量％～約８０重量％になるように調整する。また、紡糸液の粘度（４０℃における）は、通常約１０ポイズ～約２０００ポイズ、好ましくは約２０ポイズ～約１５００ポイズの範囲にすればよい。紡糸液の粘度は、重合体の濃度や紡糸液の温度を調整することにより制御することができる。

【0016】前記製造方法の工程（３）は、該紡糸液を紡糸して前駆体繊維を得る工程である。紡糸は、例えばノズル押し出し紡糸、遠心紡糸、吹き出し紡糸等の紡糸方法が適用できる。紡糸に際しては、前駆体繊維を回転するローラーや高速の空気流等により延伸することも可

能である。また、紡糸にあたり、紡糸雰囲気や吹き出し空気の温度や湿度を調整することは、安定して良好な繊維を得るのに望ましい方法である。

【0017】前記製造方法の工程(4)は、該前駆体繊維を焼成して焼成繊維を得る工程である。焼成は得られるチタニア繊維のBET表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下になるように調節すればよく、通常約 $300^\circ\text{C}$ ～約 $1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは約 $400^\circ\text{C}$ ～約 $900^\circ\text{C}$ で行えばよい。前記製造方法の工程(4)を行うに際しては、有機溶媒等を除く目的で、前記前駆体繊維を焼成前及び／又は焼成時に水蒸気処理を行ってもよい。水蒸気処理は、恒温恒湿器、焼成炉等公知の装置を用いて行えばよく、通常、水蒸気処理の温度は約 $50^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは約 $60^\circ\text{C}$ ～約 $300^\circ\text{C}$ であり、接触時間は10分以上である。

【0018】また、前記チタニア繊維の製造方法を行うに際しては、得られる光触媒用チタニア繊維の機械的強度を高くする目的で、焼成繊維中にシリカを含有させてもよい。シリカを添加する方法の具体例としては、チタンアルコキシド溶液にケイ素化合物を添加する方法、チタンアルコキシド溶液を加水分解・重合反応することで得られた溶液にケイ素化合物を添加する方法、または紡糸液にケイ素化合物を添加する方法等がある。該ケイ素化合物は、チタンアルコキシド溶液、有機溶媒に均一に混合・分散し得るものであれば特に制限されないが、通常、一般式〔4〕 $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OR}_5)_{2n+2}$ （但し、式中 $\text{R}_5$ は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、 $n$ は1以上の数を表す）で表されるアルキルシリケートであることが好ましい。特に好ましく使用されるアルキルシリケートは、一般式〔4〕中の $\text{R}_5$ がエチル基であり、 $n$ が4～6の、エチルシリケートが挙げられる。該ケイ素化合物の添加量は、焼成後得られるチタニア繊維中のシリカ含有量が約1～約40重量%、好ましくは約5～約30重量%となるようにする。シリカ含有量が40重量%を超える場合は、得られる繊維の機械的強度はもはや高くない。

【0019】本発明は、次いで、チタニア繊維に酸化チタンを担持することを特徴とする。酸化チタンの担持は、例えば酸化チタン粉末を含む塗布剤とし、該塗布剤をチタニア繊維に塗布し、焼成する方法（以下、粉末塗布法とする。）、チタンアルコキシドを加水分解して得られた重合体にチタニア繊維を浸漬し、焼成する方法（以下、重合体浸漬法とする。）、ゾルーゲル法、CVD法等が挙げられる。本発明において、酸化チタンの担持率は、チタニア繊維の単繊維径等により異なり一義的ではないが、通常、得られる光触媒用チタニア繊維に対して約10重量%～50重量%、好ましくは約15重量%～約30重量%である。担持率が約10重量%より少ない場合は、高い光触媒活性を有する光触媒用チタニア繊維が得られない場合がある。約50重量%より多い場合

は担持率の増加に見合う効果が得られない場合がある。

【0020】粉末塗布法に用いる酸化チタン粉末としては、公知の気相法酸化チタン粉末、硫酸法酸化チタン粉末、塩素法酸化チタン粉末等を適用することができる。粉末塗布法を行うに際しては、酸化チタン粉末をエタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類及びベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等からなる群れから選ばれた1種の溶媒に分散して塗布剤を調製する。次いで、塗布剤をチタニア繊維に塗布した後、得られたチタニアを焼成すればよい。また、重合体浸漬法に用いる重合体としては、例えばチタニア繊維の製造方法の工程(1)で得られた重合体等を適用することができる。重合体浸漬法を行うに際しては、重合体にエタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類及びベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等からなる群れから選ばれた1種の溶媒を添加して前駆体を調製する。次いで、得られた前駆体にチタニア繊維を浸漬した後、得られたチタニアを焼成すればよい。焼成は、通常、約 $300^\circ\text{C}$ ～約 $1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは約 $400^\circ\text{C}$ ～約 $900^\circ\text{C}$ である。焼成温度が約 $1000^\circ\text{C}$ を越える場合には、担持した酸化チタンの比表面積が低下したり、担持した酸化チタンの結晶構造が変化することによって、得られる光触媒用チタニア繊維の光触媒活性が低下する場合がある。

【0021】本発明の製造方法により得られる光触媒用チタニア繊維は、通常、単繊維径が約 $5\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $100\text{ }\mu\text{m}$ であり、繊維長さが $50\text{ cm}$ 以上であり、引張強度が約 $1\text{ GPa}$ 以上であり、高い光触媒活性を有する光触媒用チタニア繊維であって、使用時において酸化チタンの脱落がないものである。

【0022】本発明の製造方法により得られる光触媒用チタニア繊維の適用に際しては、該チタニア繊維をストランドやヤーンに加工しあるいは織物に加工して、例えばフィルターとし、該チタニア繊維を励起し光触媒作用を起こさせる光を照射すれば良い。光源としては通常、高圧水銀ランプ等を用いることができ、照射時間（分解処理が連続式の場合は平均照射時間）は分解処理すべき有機化合物の種類、濃度等により異なり一義的ではないが、代表的には約0.5時間～約50時間である。

【0023】

【実施例】以下本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は実施例により制限されるものではない。尚、繊維径、引張強度、結晶構造、BET比表面積は以下の方法により測定した。

繊維径：試料を光学顕微鏡で観察し、視野中に存在する繊維20本を無作為に選択して繊維径を測定し、その平均値を算出して繊維径とした。

引張強度：繊維を単繊維自動引張試験装置（東洋ボール

ドウィン株式会社製、制御部；モデルAMF-C、引張装置部；TENSILON、UTM-2-20）を用いて、測定長25mm、引張速度1mm/分で引っ張り、繊維が破断する強度を引張強度とした。尚測定値は単繊維30本の引張強度の平均値である。

結晶構造：繊維を乳鉢にて軽く粉碎し、X線回折装置（理学電機株式会社製、RAD-IIA）を用いて分析した。

BET比表面積：繊維を乳鉢にて軽く粉碎し、マイクロメトリクス フローソープII 2300（島津製作所製）を用いて測定した。

#### 【0024】実施例1

チタンイソプロポキシド（試薬1級、和光純薬工業製）300.0g及びアセト酢酸エチル（試薬特級、和光純薬工業製）54.9gを、溶媒としてのイソプロピルアルコール（試薬特級、和光純薬工業製）700.0gに溶解させ、窒素雰囲気下、1時間リフラックスして、チタンアルコキシド溶液を調製した。このとき、アセト酢酸エチルのチタンイソプロポキシドに対するモル比は0.40である。水51.0gをイソプロピルアルコール460.2gと混合し、水分濃度10重量%のイソプロピルアルコール溶液を調製した。この水分量はチタンアルコキシド1モルに対して2.7モル量である。

【0025】チタンアルコキシド溶液を窒素雰囲気中で加熱し沸騰下で還流させると同時に、イソプロピルアルコールを留出させながら、水濃度10重量%のイソプロピルアルコール溶液を攪拌下、添加した。イソプロピルアルコールの留出速度と添加速度はほぼ等しくなるように調整し、また添加時間は135分となるように調整した。添加を開始し、チタンアルコキシド1モルに対して、水の量が2.1モル量となるイソプロピルアルコール溶液を添加した頃から、重合体の析出が始まり、イソプロピルアルコール溶液を全量添加した時点では、完全にスラリー状態となった。留出させたイソプロピルアルコール中の水分を分析したところ、チタンアルコキシド1モルに対して水分は0.19モル量であった。

【0026】該スラリーを1時間リフラックスした後、そのまま加熱によりイソプロピルアルコールを留出させ、さらに143℃の油バスにて留出液が出なくなるまで加熱を続けて、重合体を乾燥した。乾燥後の重合体は黄色の粉末であり、その重量は144gであった。この操作によって系外に排出した水分量は、チタンアルコキシド1モルに対して0.61モル量であった。従って、添加した水分量と、イソプロピルアルコールと一緒に系外に排出された水分量との差〔2.7-（0.19+0.61）〕は、チタンアルコキシド1モルに対して、1.80モル量であった。

【0027】該重合体をテトラヒドロフラン（和光純薬、試薬特級）460gに溶解させた。これを重合体溶液Aとする。この重合体溶液Aに、エチルシリケート4

0（多摩化学工業）を37.2g加えて、1時間リフラックスして重合体溶液Bを得た。エチルシリケートの添加量は、紡糸、焼成して得られるチタニア繊維中にシリカとして15重量%となる量である。

【0028】重合体溶液Bをテフロン製3μmメンブレンフィルターで濾過した後、加熱してテトラヒドロフランを留出させて濃縮し、200gの紡糸液を得た。この時の紡糸液の粘度は、40℃で50ポイズであった。

【0029】40℃の該紡糸液を、20kg/cm<sup>2</sup>の窒素ガスで、口径50μm、孔数500個のノズルから、40℃、60%RHの空気雰囲気中に押し出し、ゴデットローラー、エアーサッカを用いて、70m/分の速度で払い落として、前駆体連続繊維を得た。得られた前駆体連続繊維を70℃、70%RHの恒温恒湿器の中に入れて30分間の水蒸気処理を行った後、昇温速度200℃/hr、空気中で900℃で30分間焼成して、チタニア繊維を得た。

【0030】得られたチタニア繊維は、単繊維径が15μmであり、BET比表面積が0.2m<sup>2</sup>/gであった。また、XRD分析によれば該チタニア繊維の結晶構造はアナターゼ形であった。

【0031】6メッシュのSUS製金網を丸めて得られる円筒（外径55mm、高さ90mm）の外側に、前記チタニア繊維（500本束）を直接、繊維束間に隙間ができないように巻き付けた。巻き付けた部分の高さは70mmとした。巻き付けに使用したチタニア繊維の重量は3.7gであり、目付けとしては230g/m<sup>2</sup>であった。これを基材Aとする。

【0032】焼成してアナターゼ型酸化チタンとなる前駆体として、前記のチタニア繊維の製造方法と同様にし得られた重合体溶液Aを用いた。該重合体溶液Aに基材Aを含浸した後、基材Aを引き上げ、乾燥し、次いで85℃、95%RHの恒温恒湿器の中に入れて15時間の水蒸気処理を行った。次いで得られた基材Aを500℃で1時間焼成した。焼成した後の基材Aを光触媒体Aとする。光触媒体Aに巻き付けられていた光触媒用チタニア繊維は、引張強度が1.4GPaであった。また、チタニア繊維及び光触媒用チタニア繊維の重量を測定し、光触媒用チタニア繊維に担持されている酸化チタンの担持量を測定した結果、酸化チタンの担持量は1.2gであり、光触媒用チタニア繊維に対する担持率は25%であった。

【0033】パイレックス製ガラスセパブル反応容器（内径9cm×長さ13cm）内の中央に、前記光触媒体Aを配置し、金網内部に励起光源を配置した。励起光源（300nm以下の紫外線はカットされている）にはパイレックス製光源冷却管を付けた100W高圧水銀ランプ（ウシオ電機株式会社製）を用いた。

【0034】フェノール濃度20ppmを含む水600mLを上記反応容器に入れ、空気を200mL/min

で吹き込みながら、室温におけるフェノールの分解を行った。所定時間励起光を照射し、分解反応した後、反応液中のフェノール濃度をガスクロマトグラフ分析により測定した。励起光照射4時間後のフェノール濃度は1 ppm以下であった。また、励起光照射5時間後の反応液について、芳香族に由来する吸収スペクトル(210 nmおよび270 nm)を測定した結果、吸収スペクトルは検出されず、フェノールが完全に分解していた。上記の光分解実験の間、酸化チタンの脱落に伴う、反応液の白濁はなかった。

【0035】次に、この光触媒用チタニア繊維の酸化チタンの密着性を評価するために、前記で使用した光触媒体Aを純水1 L中に浸し、超音波処理を行った。超音波処理を6時間行った後、重量を測定した。この結果、超音波処理後の光触媒用チタニア繊維の酸化チタンの担持率は21%であり、担持率の減少度は16%であった。

#### 【0036】実施例2

酸化チタン粉末P-25(日本アエロジル株式会社製)をエタノールに分散させて塗布剤(酸化チタン10重量%)を調製した。実施例1と同様にして作製した基材Aに該塗布液を塗布し、乾燥して、500℃で1時間焼成した。焼成した後の基材Aを光触媒体Bとする。光触媒体Bに巻き付けられていた光触媒用チタニア繊維は、引張強度が1.4 GPaであった。また、チタニア繊維及び光触媒用チタニア繊維の重量を測定し、光触媒用チタニア繊維に担持されている酸化チタンの担持量を測定した結果、酸化チタンの担持量は1.0 gであり、光触媒用チタニア繊維に対する担持率は21%であった。

【0037】パイレックス製ガラスセパابل反応容器(内径9 cm×長さ13 cm)内の中央に、前記光触媒体Bを配置し、金網内部に励起光源を配置した。励起光源(300 nm以下の紫外線はカットされている)にはパイレックス製光源冷却管を付けた100 W高圧水銀ランプ(ウシオ電機株式会社製)を用いた。

【0038】フェノール濃度20 ppmを含む水600 mLを上記反応容器に入れ、空気を200 mL/minで吹き込みながら、室温におけるフェノールの分解を行った。所定時間励起光を照射し、分解反応した後、反応液中のフェノール濃度をガスクロマトグラフ分析により測定した。励起光照射3時間後のフェノール濃度は1 ppm以下であった。また、励起光照射4時間後の反応液について、芳香族に由来する吸収スペクトル(210 nm

および270 nm)を測定した結果、吸収スペクトルは検出されず、フェノールが完全に分解していた。上記の光分解実験の間、酸化チタンの脱落に伴う、反応液の白濁はなかった。

【0039】また、実施例1と同様にして酸化チタンの密着性を評価した。超音波処理を6時間行った後、重量を測定した。この結果、超音波処理後の光触媒用チタニア繊維の酸化チタンの担持率は17%であり、担持率の減少度は19%であった。

#### 【0040】比較例1

チタニア繊維に変えてEガラス繊維を用いた以外は実施例1と同様に行った。巻き付けに使用したEガラス繊維の重量は5.0 gであり、目付けとしては310 g/m<sup>2</sup>であった。これを基材Cとする。

【0041】実施例2と同様にしてチタニア繊維に酸化チタンを担持させた。担持された酸化チタンは1.0 gであり、担持率は17%であった。これを光触媒体Cとする。

【0042】実施例1と同様の方法でフェノールの分解実験を行った。所定時間励起光を照射し、分解反応した後、反応液中のフェノール濃度をガスクロマトグラフ分析により測定した。励起光照射3時間後のフェノール濃度は1 ppm以下であった。また、励起光照射4時間後の反応液について、芳香族に由来する吸収スペクトル(210 nmおよび270 nm)を測定した結果、吸収スペクトルは検出されず、フェノールが完全に分解していた。上記の光分解実験の間、酸化チタンの脱落に伴う反応液の白濁があった。

【0043】また、実施例1と同様にして酸化チタンの密着性を評価した。超音波処理を6時間行った後、重量を測定した。この結果、超音波処理後の光触媒用チタニア繊維の酸化チタンの担持率は3%であり、担持率の減少度は82%であった。

#### 【0044】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明の製造方法によれば、使用時において酸化チタンの脱落がなく、かつ高い光触媒活性及び引張強度を有する光触媒用チタニア繊維を工業的に容易に製造することを可能とするものであり、NO<sub>x</sub>や悪臭物質、有害物質の分解除去、汚染河川や湖沼の清浄化、染色排水の脱色、排水処理、上水処理等の分野において、その工業的価値は頗る大である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB05 CC03 CD05  
4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B  
BA15A BA15B BA26A BA26B  
BA37 BA38 BA48A BD05A  
BD05B CA05 CA10 CA13  
CA17 DA05 EA03X EA03Y  
EB18X EB18Y ED03 FA02  
FB13 FB30  
4L033 AB01 AC15 BA11 BA93 DA06